

PUBLICATION NUMBER : 05165259
PUBLICATION DATE : 02-07-93

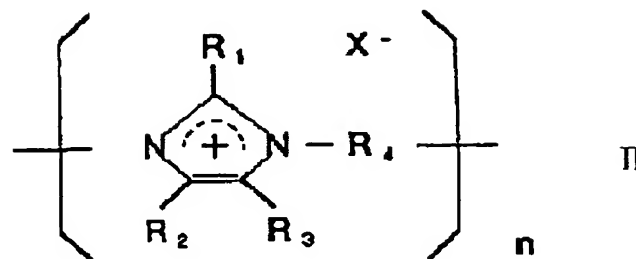
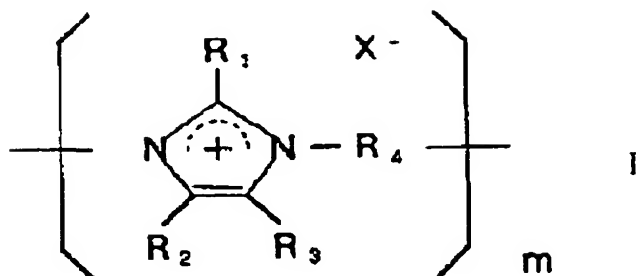
APPLICATION DATE : 13-12-91
APPLICATION NUMBER : 03352242

APPLICANT : SANYO CHEM IND LTD;

INVENTOR : NAKANISHI HIDEO;

INT.CL. : G03G 9/097 C08L 25/00 G03G 9/087

TITLE : CHARGE CONTROLLING AGENT AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an electrophotographic toner having a narrow distribution of charge amts. which can stably maintain a proper amt. of charges by constituting the toner of a charge controlling agent comprising a specified grafted polymer, styrene binder resin, and coloring agent.

CONSTITUTION: The charge controlling agent used consists of a grafted polymer having a polystyrene main chain containing >50 mol % styrene in the structural monomers, and grafted chains having the skelton expressed by formula I. Or the charge controlling agent consists of this grafted polymer and a polymer expressed by formula II. In formulae I and II, R₁ is a hydrocarbon group of 11-17 carbon number, R₂ and R₃ are independently hydrogen atoms or hydrocarbon groups of 1-8 carbon number, or R₂ and R₃ connect with each other to form an aromatic ring, R₄ is an alkylene group of 1-12 carbon number which may contain an ether coupling, X⁻ is an anion, and (n) is an integer 2-100.

Then, the toner consists of a styrene-base binder resin containing ≥50mol% styrene in the structural monomers, coloring agent and the charge controlling agent above described as the essential components.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-165259

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 2 日

| | | | | |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 9/097 | | | | |
| C 0 8 L 25/00 | L D W | 9166-4 J | | |
| G 0 3 G 9/087 | | | | |

G 0 3 G 9/08 3 5 1

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-352242

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 12 月 13 日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 池田 宏之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 荷電制御剤および電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 帯電量分布が狭くかつ適正な帯電量を安定に保持する電子写真用トナーを得ること。

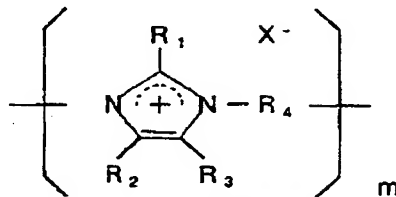
【構成】 ポリスチレン系の主鎖と、ポリイミダゾリウム塩骨格を持つグラフト鎖を有するグラフト重合体からなる荷電制御剤、スチレン系バインダー樹脂および着色剤からなる電子写真用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成単量体のうち50モル%以上がスチレンであるポリスチレン系の主鎖と、下記一般式(1)で示される骨格を持つグラフト鎖とを有するグラフト重合体(C1)からなるか、または上記グラフト重合体(C1)と下記一般式(2)で示される重合体(C2)からなる荷電制御剤。

一般式(1)：

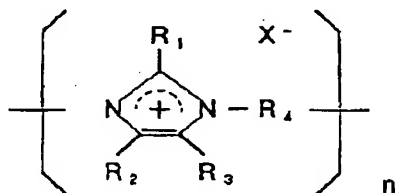
【化1】



【式中、R₁はC₁₁～C₁₇の炭化水素基を、R₂およびR₃は各々独立に、水素またはC₁～C₈の炭化水素基であるか、あるいはR₂とR₃は相互に連結されて芳香環を形成していてもよい。R₄は基中にエーテル結合を含んでいてもよいC₁～C₁₂のアルキレン基を、X⁻はアニオンを、mは2～100の整数を表す。】

一般式(2)：

【化2】



【式中、R₁～R₄およびX⁻は一般式(1)と同様であり、nは2～100の整数を表す。】

【請求項2】 (A) 構成単量体のうち50モル%以上がスチレンであるポリスチレン系バインダー樹脂、(B) 着色剤、(C) 請求項1記載の荷電制御剤、を必須成分として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項3】 荷電制御剤(C)の含有量が0.1～10重量%である含有する請求項2記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は荷電制御剤および電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは正帯電性荷電制御剤および正帯電性電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法による現象は、感光体上に形成された静電潜像に対し、キャリアやスリーブ等との摩擦によって帯電されたトナーを静電的に吸着させることにより行われる。それゆえ、このトナーは鮮明な画像を

得るために、適正な帯電量を有するように調整する必要がある。この帯電量を制御する目的で、従来から電子写真用トナーには正または負帯電性の荷電制御剤が添加されている。これらのうち、正帯電性の荷電制御剤としては、

①ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物などの低分子化合物が用いられてきた。しかし、これらの低分子化合物はバインダー樹脂中への分散性が不十分なために、そのトナーの帯電量分布が広く、かぶりによる白地汚れやトナー飛散が発生するという問題があった。この問題を解決するために、

②ポリアミン、ポリ4級アンモニウム塩化合物：ポリアミン樹脂（特公昭53-13284号公報記載の樹脂など）、4級アンモニウム塩基を有するアクリル系樹脂（特開昭62-210472号公報記載の樹脂など）、高分子4級塩（特開昭62-264066号公報記載の樹脂など）などの、

③ブロックおよび/またはグラフトポリマーなどの高分子荷電制御剤：アミノ基および/または4級アンモニウム塩基含有ポリマーと親油性ポリマーのブロックおよび/またはグラフトポリマー（特開平3-15079号公報記載の樹脂、USP4,925,764記載の樹脂など）などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、②に例示したポリアミンまたはポリ4級アンモニウム塩化合物を荷電制御剤として用いた場合は、①に例示した低分子化合物の問題点を解決するには至らず、バインダー樹脂中への分散性が不十分なために、そのトナーの帯電量分布が広く、かぶりによる白地汚れやトナー飛散が発生するという問題がある。この問題は③のブロックおよび/またはグラフトポリマーを用いることで、改善できることが示された。しかし、近年、コストの低減および他のトナー特性（熱特性等）影響を最低限に抑えることを目的として、更に少量の荷電制御剤で適正な帯電量を得ることが要求されるようになってきた。

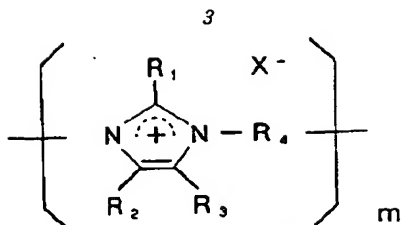
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、更に少量の荷電制御剤の添加で帯電量分布がシャープとなるトナーを得ることを目的に鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、下記【1】および【2】から構成される。

【0005】 【1】 構成単量体のうち50モル%以上がスチレンであるポリスチレン系の主鎖と、下記一般式(1)で示される骨格を持つグラフト鎖とを有するグラフト重合体(C1)からなるか、または上記グラフト重合体(C1)と下記一般式(2)で示される重合体(C2)からなる荷電制御剤。

一般式(1)：

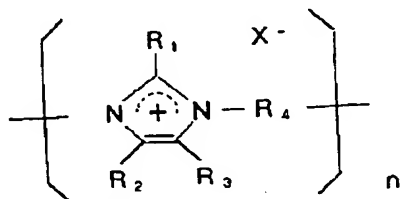
【化3】



{式中、 R_1 は $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{17}$ の炭化水素基を、 R_2 および R_3 は各々独立に、水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の炭化水素基であるか、あるいは R_2 と R_3 は相互に連結されて芳香環を形成していてもよい。 R_4 は基中にエーテル結合を含んでいてもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキレン基を、 X^- はアニオンを、 m は2~100の整数を表す。}

一般式(2)：

〔化4〕



{式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ および X^- は一般式(1)と同様であり、 n は2~100の整数を表す。}

【0006】〔2〕(A)構成単量体のうち50モル%以上がスチレンであるポリスチレン系バインダー樹脂、(B)着色剤、(C)〔1〕項記載の荷電制御剤、を必須成分として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【0007】本発明の荷電制御剤を構成するグラフト重合体(C1)は官能基を有するスチレン系樹脂(F)の官能基の部分に一般式(1)で示されるグラフト鎖を導入したものである。従って官能基を有するスチレン系樹脂(F)の官能基の部分を除いたものが本発明のポリスチレン系の主鎖である。

【0008】官能基を有するスチレン系樹脂(F)としては、ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)、アミノ基を有するスチレン系樹脂(F2)などが挙げられる。

【0009】(F1)としてはスチレン、ハロメチル化スチレンモノマーおよび必要により他のモノマーを共重合したものが挙げられる。また(F2)としてはスチレン、アミノ基含有モノマーおよび必要により他のモノマーを共重合したものが挙げられる。これらのうち、好ましいものは(F1)である。(F1)において、ハロメチル化スチレンモノマーとしてはクロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものはクロロメチルスチレンである。

【0010】(F2)において、アミノ基含有モノマーとしては、アミノ基含有スチレン(1-スチリルメチルイ

(3)

4

ミダゾールなど)、アミノ基含有(メタ)アクリレート{(ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]イミダゾールなど)およびアミノ基含有(メタ)アクリルアミド{(ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、1-(メタ)アクリロイルイミダゾールなど)などが挙げられる。これらのうち好ましいものはアミノ基含有(メタ)アクリレートおよびアミノ基含有(メタ)アクリルアミドである。

【0011】(F1)、(F2)において、必要により共重合成分として使用する他のモノマーとしては、スチレンの置換体、(メタ)アクリル系モノマーおよびその他のビニル系モノマーが挙げられる。

【0012】スチレンの置換体としては、アルキル置換スチレン(α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -キミルスチレンなど)、ハロゲン置換スチレン[(ポリ)クロロスチレン、(ポリ)ブロモスチレンなど]、アセトキシスチレン、ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。

【0013】(メタ)アクリル系モノマーとしては(メタ)アクリレート[$\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキル(メタ)アクリレート[(メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど]など]、(メタ)アクリルアミド[(メタ)アクリルアミドなど]、ニトリル基含有(メタ)アクリル系モノマー[(メタ)アクリロニトリルなど]などが挙げられる。

【0014】またその他のビニル系モノマーとしてはビニルエステル(酢酸ビニルなど)、脂肪族ビニル炭化水素(ブタジエン、イソプレンなど)、ハロゲン化オレフィン(塩化ビニル、臭化ビニルなど)、不飽和モノまたはポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など]、それらの無水物(無水マレイン酸など)などが挙げられる。

【0015】スチレンとハロメチル化スチレンモノマーまたはアミノ基含有モノマーと必要により使用する他のモノマーとの共重合比はモル比基準で、通常、スチレンが50~99.5%、ハロメチル化スチレンモノマーまたはアミノ基含有モノマーが0.5~30%、他のモノマーが0~40%であり、好ましくはスチレンが60~99%、ハロメチル化スチレンモノマーまたはアミノ基含有モノマーが1~20%、他のモノマーが0~30%である。

【0016】官能基を有するスチレン系樹脂(F)は必ずしも最初から官能基を有しているモノマーを共重合する必要はない。すなわち、官能基を持たないスチレン系樹脂を重合した後反応により目的の官能基を導入してもよい。例えば、スチレン系樹脂をハロメチル化し、ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)と同じ構造の

ものを得てもよい。

【0017】一般式(1)において、 R_1 の $C_{11} \sim C_{17}$ の炭化水素基としては、アルキル基(ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基など)、アルケニル基(ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基など)、アルキルフェニル基(ベンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基など)が挙げられる。これらのうち好ましいものは、 $C_{11} \sim C_{17}$ のアルキル基およびアルケニル基である。特に好ましいものは、 $C_{11} \sim C_{17}$ のアルキル基である。

【0018】 R_2 および R_3 の水素または $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基としては、水素、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など)、アリール基(フェニル基など)およびアラキル基(ベンジル基など)などが挙げられる。 R_2 と R_3 が相互に連結された芳香環としてはベンゾ基などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、水素、メチル基、エチル基およびベンゾ基である。

【0019】 R_4 のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基およびドデカメチレン基などが挙げられる。また R_4 のうちエーテル結合を含む $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基としては、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

などが挙げられる。これらのうち好ましいものはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ドデカメチレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ であり、さらに好ましいものはトリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ドデカメチレン基および $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である。

【0020】 X のアニオンとしてはハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなど)、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、スルホン酸イオン(p-トルエンスルホン酸イオン、メチルスルホン酸イオン、ヒドロキシナフトスルホン酸イオンなど)、ホウ酸イオン(テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、メタホウ酸イオン、メタホウ酸-グリセリン錯イオンなど)、オキソ酸イオン(モリブデン酸イオン、タングステン酸イオンなど)およびカルボン酸イオン(酢酸イオンなど)などが挙げられる。これらのうち好ましいものはハロゲンイオン、スルホン酸イオン、ホウ酸イオンおよびオキソ酸イオンである。

【0021】該グラフト重合体(C1)の分子量は特に限定されるものではないが、通常、ポリスチレン系の主鎖の数平均重合度すなわちスチレン系樹脂(F)の数平均重合度は5~500であり、グラフト鎖の数平均重合度 m は2~100である。該グラフト重合体(C1)はすべてのグラフト鎖の片末端のみがポリスチレン系の主鎖に結合した構造をとっている必要はなく、一部のグラフト鎖の両末端がスチレン系重合体に結合した構造をとっているもよい。

【0022】本発明の荷電制御剤(C)は該グラフト重合体(C1)または該重合体(C2)からなる。この重合体(2)はグラフト重合体(C1)のグラフト鎖の一部が主鎖に結合せずに単独重合したホモポリマーである。このホモポリマーの数平均重合度 n は通常2~100である。本荷電制御剤中の各成分の組成比は、グラフト重合体(C1)を構成するグラフト鎖の重量とホモポリマー(C2)の重量比で言えば、通常前者が25~100%、ホモポリマーが40~75%である。

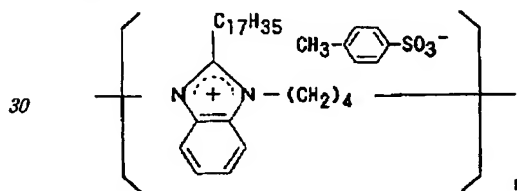
【0023】本発明の荷電制御剤の具体例を前記スチレン系樹脂(F)と該グラフト鎖の組合せにより示すと下記①~⑦のものが挙げられる。

【0024】①スチレン系樹脂(F):スチレン/クロロメチルスチレン共重合物

グラフト鎖:下記一般式で表されるグラフト鎖

【0025】

[化5]

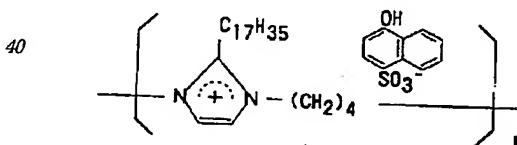


【0026】②スチレン系樹脂(F):スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合物

グラフト鎖:下記一般式で表されるグラフト鎖

【0027】

[化6]



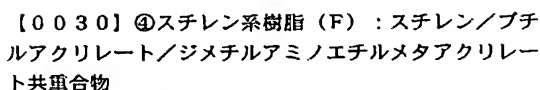
【0028】③スチレン系樹脂(F):スチレン/ブチルアクリレート/クロロメチルスチレン共重合物

グラフト鎖:下記一般式で表されるグラフト鎖

【0029】

[化7]

特開平5-165259



• [0031]

$$\left[\text{N}^+ \text{C}_{11}\text{H}_{23} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{B}(\text{OH})_4^- \right]$$

[0 0 3 3]

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{N}^+ \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \\ | \\ \text{Benzene ring} \end{array} \right] \text{BF}_4^- \quad n$$

【0035】

$$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ | \\ \text{N}^+ \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \\ | \\ \text{CH}_3\text{COO}^- \end{array} \right]_n$$

【0037】

8

【0039】イミダゾール類としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ステアリルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、4,5-ジメチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、などが挙げられる。

【0040】ジハライドとしてはアルクレンジハライド（エチレンジクロライド、エチレンジプロマイド、1,3-ジプロモプロパン、1,4-ジクロロブタン、1,4-ジプロモブタン、1,6-ジプロモヘキサン、1,8-ジプロモオクタンなど、アラルクレンジハライド（キシリレンジクロライドなど）、およびエーテル結合を基中に含むアルクレンジハライド（ β , β' -ジクロロエチルエーテル、 β , β' -ジクロロエチルホルマルなど）などが挙げられる。

$$2 \leq Z/X_1 \leq 100, \quad -0.5 \leq (Y-Z)/X_1 \leq 3$$

であり、好ましくは

$$2 \leq Z/X_1 \leq 70, \quad 0 \leq (Y-Z)/X_1 \leq 2$$

であり、さらに好ましくは

$$3 \leq Z/X_1 \leq 50, \quad 0 \leq (Y-Z)/X_1 \leq 2$$

である。 $Z/X1$ が2未満ではグラフト鎖の重合度が小さくなり、十分な4級アンモニウム塩が導入できず、100より上では反応を完結させるのが困難である。 $(Y-Z)/X1$ が0.5未満および3より上ではグラフト化率が低下し、多量のグラフトされていない単独重合物が副成するようになる。

【0042】スチレン系樹脂（F）として（F2）を用いた場合は、（F2）のアミノ基のモル数をX2とすると、通常

$$2 \leq Y/X^2 \leq 100, \quad -0.5 \leq (Z - Y)/X^2 \leq 3$$

であり、好ましくは

$$2 \leq Y/X^2 \leq 70, \quad 0 \leq (Z - Y)/X^2 \leq 2$$

50 であり、さらに好ましくは

$$3 \leq Y/X \leq 50, \quad 0 \leq (Z-Y)/X \leq 2$$

である。Y/Xが2未満ではグラフト鎖の重合度が小さくなり、十分な4級アンモニウム塩が導入できず、100より上では反応を完結させるのが困難である。(Z-Y)/Xが0.5未満および3より上ではグラフト化率が低下し、多量のグラフトされていないホモポリマーが副成するようになる。

【0043】また、必要に応じてグラフト重合体末端を封鎖する目的でモノハライドまたはN置換イミダゾールを併用することができる。

【0044】モノハライドとしては塩化メチル、ヨウ化メチル、臭化エチル、臭化ブチル、塩化ブチル、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどが挙げられる。

【0045】N置換イミダゾールとしては1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾールなどが挙げられる。

【0046】モノハライドまたはN置換イミダゾールと他の反応成分とのモル比は、官能基を有するスチレン系重合体(A)の官能基のモル数をX、イミダゾール類(B)のモル数をY、ジハライド(C)のモル数をZ、モノハライドまたはN置換イミダゾールのモル数をWとすると、通常

$$0 \leq W \leq 1.2 \quad (12Y - 2Z - X)$$

である。

【0047】重合体(C1)の製造方法において、Xのアニオンを前記に例示したハロゲン以外のアニオンにする目的でハロゲン以外のアニオンのアルカリ金属およびアンモニウム塩を併用することもできる。

【0048】反応溶剤としては、イミダゾール類およびジハライドに対し不活性なものであればよい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤、およびこれらと水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤との混合溶剤が挙げられる。これらのうち非プロトン性極性溶剤は均一系で反応できる点で好ましく、特に好ましくはジメチルホルムアミドである。

【0049】反応により発生するハロゲン化水素を中和する目的でアルカリを併用するのが好ましい。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび炭酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0050】反応方法はスチレン系樹脂(F)、イミダゾール類、アルカリの溶液中にジハライドを滴下するのが好ましいが、同時に仕込むこともでき、イミダゾール類とジハライドをまず反応させたものにスチレン系樹脂(F)を加え反応させることもできる。反応終了後、副成した無機塩をろ過または遠心分離によりのぞいた後溶媒を溜去し重合体(C1)が得られる。

【0051】その後、必要に応じて水にて抽出もしくは

水に再沈し、グラフト鎖のホモポリマーを除去することにより本発明のグラフト重合体(C1)が得られる。反応溶剤にジメチルホルムアミドのような水溶性の溶媒を用いた場合は、反応混合物を水中に注ぐことにより無機塩、溶媒および単独重合物を同時に除去し、粉末状の本発明のグラフト重合体(C1)を得ることもできる。反応温度は通常30~200℃であり、好ましくは60~180℃である。30℃未満では反応速度が遅く、200℃を越えると副反応がおこりやすいので好ましくない。反応時間は反応温度によっても異なるが、通常2~20時間程度である。

【0052】本発明の電子写真用トナーは、(A)スチレンと他の単量体の共重合体であり、その構成成分の50モル%以上がスチレンからなるスチレン系バインダー樹脂、(B)着色剤、(C)本発明の荷電制御剤、を必須成分として含有する。スチレン系バインダー樹脂(A)を構成するスチレンと共重合可能な単量体としてはスチレン以外の芳香族ビニル炭化水素、(メタ)アクリル系単量体およびその他の単量体が挙げられる。

【0053】芳香族ビニル炭化水素としてはスチレンの置換体たとえばアルキル置換スチレン(α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クミルスチレンなど)、ハロゲン置換スチレン(クロルスチレン、クロルメチルスチレンなど)、アセトキシスチレン、ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。(メタ)アクリル系単量体としては(メタ)アクリレート[C₁~C₁₈のアルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど)およびニトリル基含有モノマー[(メタ)アクリロニトリルなど]が挙げられる。またその他の単量体としてはビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど)、脂肪族ビニル炭化水素(ブタジエン、イソプレンなど)、ハロゲン化オレフィン(塩化ビニル、臭化ビニルなど)、不飽和モノまたはポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など]、それらの無水物(無水マレイン酸など)、それらの部分エステル(マレイン酸モノメチルエステルなど)などが挙げられる。

【0054】スチレン系バインダー樹脂(A)のうち好ましいものは、スチレンの重合体、スチレンと(メタ)アクリル系単量体の共重合体、スチレンと脂肪族ビニル炭化水素の共重合体およびこれらと少量の他の共重合可能な単量体の共重合体である。スチレン系バインダー樹脂(A)は必要によりポリオレフィン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エポキシ系樹脂およびポリウレタン系樹脂などのバインダー樹脂を含むこともできる。

【0055】ポリオレフィン系樹脂としては

(i): ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α オレフィン（炭素数3~8）共重合体（例えばエチレン50wt%以上、とくに70wt%以上のもの）

(ii): (i)のマレイン酸誘導体（無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルエステルなど）付加物

(iii): (i)の酸化物

(iv): エチレン性不飽和カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、イタコン酸など〕および／またはそのエステル〔アルキル（C1~C18）エステルなど〕とエチレン性不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン、ブテン-1など）との共重合体およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、およびこれらのマレイン酸誘導体である。

【0056】ポリエステル系樹脂としてはジカルボン酸および／またはそのエステル、酸ハライドなどのジカルボン酸成分とジオールおよび／またはそのエステル、アルコールなどのジオール成分の重縮合物などが挙げられる。

【0057】ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸およびそれらのエステル（テレフタル酸ジメチルなど）、酸ハライド（テレフタル酸ジクロライドなど）などの芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン2塩基酸などの炭素数2~30の脂肪族ジカルボン酸およびそれらのエステル（アジピン酸ジメチルなど）、酸ハライド（アジピン酸ジクロライドなど）などの脂肪族ジカルボン酸類などが挙げられる。これらのうち好ましくは、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジカルボン酸類の併用である。

【0058】ジオール成分としてはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオールおよびそのアルコール（そのナトリウムアルコールなど）などの脂肪族ジオール類、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ハイドロキノン、それらのエステル（ジアセチルビスフェノールAなど）およびそれらのアルコール（ビスフェノールAジナトリウムアルコールなど）などの芳香族ジオール類、ビスフェノールAのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールFのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物などの芳香族ジオールアルキレンオキサイド付加物類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類などが挙げられる。これらのうち好ましくは、芳香族ジオールアルキレンオキサイド付加物類、脂肪族ジオール類、およびそれ

らの併用、さらに好ましくは、芳香族ジオールアルキレンオキサイド付加物類である。

【0059】エポキシ系樹脂としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンの付加縮合物およびその変性物などが挙げられる。

【0060】ポリウレタン系樹脂としてはジイソシアネート成分とジオール成分の重付加物などが挙げられる。

ジイソシアネート成分としてはトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネートおよびエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうち好ましくは芳香族ジイソシアネートである。ジオール成分としてはポリエステルに用いた物と同様なものよりエステルおよびアルコールを除いた物が挙げられる。これらのうち好ましくは芳香族ジオールアルキレンオキサイド付加物、脂肪族ジオール、およびそれらの併用、さらに好ましくは芳香族ジオールアルキレンオキサイド付加物である。着色剤（B）としては、通常使用されている顔料および染料を使うことができる。例えば、カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンおよびこれらの混合物などが挙げられる。

【0061】本発明の荷電制御剤（C）は公知の高分子荷電制御剤に比べて少量の添加（0.1~10%、好ましくは、1~5%）で適正な帯電量を得ることができる。これはR1にC11~C18の炭化水素基が導入されていることによる。添加量が0.1%より少ないと充分な帯電量を得られず、かぶり、機内飛散等が発生する。また、添加量が10%より多く用いると熱特性面に悪影響が始め、環境安定性も悪化する。

【0062】本発明の電子写真用トナーは必要により、磁性粉（鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物）を含有することもできる。

【0063】本発明の電子写真用トナーはトナーの重量に基づいて通常本発明の荷電制御剤（C）を0.1~10%、スチレン系バインダー樹脂（A）を30~95%、着色剤（B）を5~10%、必要により磁性粉0~50%用いたものからなる。さらに種々の添加剤〔滑剤（ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど）および必要に応じて他の荷電制御剤（ニグロシン、四級アンモニウム塩など）〕を含むことができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~5%である。

【0064】電子写真用トナーは公知の技術に基づき、上記の成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後粗粉砕され、最終的にジェット粉砕機などを用いて微

粒化される。さらに分級されて粒径が通常 5~20ミクロンの微粒として得られる。前記電子写真用トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。またトナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。

【0065】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中、部はいずれも重量部を表す。GPCによる分子量測定は以下の条件で行った。

装置 : ウォーターズ製

カラム : ウルトラスタイラジェルニア 2本

測定温度 : 25℃

試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液

溶液注入量 : 200 μ l

検出装置 : 屈折率検出器

なお分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

【0066】実施例1および比較例1

【荷電制御剤(1)の合成】スチレン794部、アクリル酸ブチル160部およびクロロメチルスチレン46部をトルエン中沸点下アソビスイソブチロニトリル30部を開始剤として重合し次いで脱溶剤し、数平均分子量6000、重量平均分子量17000のハロメチルを有するスチレン系樹脂(F1)を得た。ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)128部、ヘプタデシルベンズイミダゾール125部、1,4-ジブプロモブタン68部、および炭酸ソーダ18部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド5部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物をP-トルエンスルホン酸205部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(1)を得た。これを本発明の荷電制御剤(1)とする。

【比較荷電制御剤(1)の合成】ハロメチル基を有する

トナーの帯電量と摩擦撹拌時間の関係

| 帯電量 ($\mu C/g$) | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| トナー No. | 1分 | 3分 | 7分 | 20分 | 60分 | 120分 |
| トナー (1) | +8.7 | +9.5 | +10.5 | +11.4 | +12.0 | +12.4 |
| (2) | +9.5 | +11.9 | +13.0 | +14.0 | +16.3 | +16.4 |
| (3) | +14.0 | +16.3 | +18.6 | +19.7 | +20.2 | +20.5 |
| 比較トナー (1) | +6.9 | +7.2 | +7.8 | +7.8 | +7.5 | +7.6 |
| (2) | +9.9 | +10.7 | +11.0 | +10.9 | +10.7 | +10.8 |
| (3) | +13.8 | +14.6 | +14.4 | +14.2 | +14.3 | +14.2 |

スチレン系樹脂(F1)282部、イミダゾール32部、1,4-ジブプロモブタン85部、および炭酸ソーダ2520部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド10部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物P-トルエンスルホン酸ナトリウム205部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(2)を得た。これを本発明の比較荷電制御剤(1)とする。

【0067】(トナーの作成)本発明の荷電制御剤(1)25部を、スチレン-アクリル系トナーバインダー(スチレン-アクリル酸ブチル共重合体:数平均分子量4800、重量平均分子量253000)780部、カーボンブラックキャボラック330R50部(キャボラック社製)50部およびビスコール550P[三洋化成工業(株)製、低分子量ポリプロピレン]20部とともにヘンシェルミキサーFM10B(三井三池加工機製)にて予備混合した後、二軸混練機[PCM-30(株)池貝製]で溶融混練し、得られた混練物をラボジェット(日本ニューマチック社製)を用い微粉砕した。気流分級機MDS-1(日本ニューマチック社製)を用い微粉砕物から5~20 μ の粒径の粉体を得て、本発明のトナー(1)とした。本発明の荷電制御剤(1)50部、100部、比較荷電制御剤25部、50部および100部についても同様にトナー化し、本発明のトナー(2)、トナー(3)、比較トナー(1)、(2)および(3)を得た。

【0068】(帯電量の測定)これらのトナー1部に電子写真用キャリアー鉄粉ASR-10[日本鉄粉(株)製]24部を配合し、タンブラーシェーカーミキサー(100回転×時間)にて摩擦帯電させ、ブローオフ帯電量測定装置[東芝ケミカル(株)製]による帯電量を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0069】

【表1】

【0070】(帯電量分布の測定)20分間摩擦撹拌を行ったトナー(1)～(3)および比較トナー(1)～(3)について粒子帯電量分布測定装置【ホソカワミクロン(株)製 EST-1】を用い帯電量分布を測定したところ、上記表の如く帯電量に差はあるものの何れのトナーもシャープな帯電量分布をしていた。

(複写試験)トナー(2)および比較トナー(3)について、OPC感光体を用いた正帯電性トナー用電子写真複写機にて複写試験をしたところ、両トナーともカブリのない鮮明な黒色の細線再現性の優れた画像が得られ、連続複写10,000枚後においても、複写品質の低下はみられなかった。一方、トナー(1)、比較トナー(1)および比較トナー(2)では帯電量が低過ぎるために初期画像濃度が高く、またトナー(3)では帯電量が高すぎるために初期画像濃度が低いため複写試験は行わなかった。

【0071】実施例2および比較例2

〔荷電制御剤(2)の合成〕ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)453部、ヘプタデシルイミダゾール380部、1,4-ジプロモブタン241部、および炭酸ソーダ66部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド18部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物をネビルウインター酸ナトリウム320部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(3)を得た。これを本発明の荷電制御剤(2)とする。

〔比較荷電制御剤(2)の合成〕ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)912部、1-ベンジルベンゾイミダゾール59部および炭酸ソーダ50部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド12部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物をネビルウインター酸ナトリウム150部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(4)を得た。これを本発明の比較荷電制御剤(2)とする。

【0072】(トナーの作成)荷電制御剤(2)および比較荷電制御剤(2)それぞれ50部について実施例1と同様にトナー化し、本発明のトナー(4)および比較トナー(4)を得た。

(帯電量および帯電量分布の測定)実施例1と同様に20分間摩擦帯電した後帯電量を測定したところ、トナー(4)は+16 μ C/g、比較トナー(4)は+15 μ C/gとあまり差はなかったが、粒子帯電量分布測定装置【ホソカワミクロン(株)製 EST-1】を用い帯電量分布を測定したところ、トナー(4)はシャープな帯電量分布をしていたが、比較トナー(4)は逆帯電粒子を含む

広い帯電量分布であった。

(複写試験)トナー(4)および比較トナー(4)について、実施例1に用いたものと同じ複写機にて複写試験をしたところ、トナー(4)はカブリのない鮮明な黒色の細線再現性の優れた画像が得られ、連続複写10,000枚後においても、複写品質の低下はみられなかった。一方、比較トナー(4)では複写初期よりカブリが発生した。

【0073】実施例3

〔荷電制御剤(3)の合成〕ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)448部、ウンデシルイミダゾール273部、1,4-ジプロモブタン240部、および炭酸ソーダ65部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド16部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物をモリブデン酸ナトリウム150部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(5)を得た。これを本発明の荷電制御剤(3)とする。

〔荷電制御剤(4)の合成〕

ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)422部、ウンデシルベンゾイミダゾール316部、1,4-ジプロモブタン225部、および炭酸ソーダ62部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド15部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物をメタホウ酸ナトリウム(2水塩)118部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入した。沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(6)を得た。これを本発明の荷電制御剤(4)とする。

【0074】〔荷電制御剤(5)および(6)の合成〕

本発明の荷電制御剤(1)と同様にして得た反応生成物をホウフッ化ナトリウム128部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入し、沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(7)を得た。これを本発明の荷電制御剤(5)とする。また、本発明の荷電制御剤(2)と同様にして得た反応生成物を酢酸ナトリウム98部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで撹拌しながら投入し、沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(8)を得た。これを本発明の荷電制御剤(6)とする。

〔荷電制御剤(7)の合成〕ハロメチル基を有するスチレン系樹脂(F1)380部、ヘプタデシルベンゾイミダゾール379部、 β 、 β' -ジクロロエチルエーテル217部、および炭酸ソーダ55部をジメチルホルムアミド(DMF)中にて80℃で2時間、還流下で4時間反応した。次いで、ベンジルクロライド14部を加え4時間還流した。反応終了後、反応生成物を安息香酸ナトリウム158

部を水2000部に溶解した水溶液中にホモミキサーで攪拌しながら投入した。、沈澱物を水で洗浄、ろ過、乾燥し、グラフト重合体(9)を得た。これを本発明の荷電制御剤(7)とする。

【0075】(トナーの作成) 荷電制御剤(3)～(7)それぞれ50部について実施例1と同様にトナー化*

トナーの帯電量と摩擦攪拌時間の関係

| 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) | | | | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| トナー No. | 1分 | 3分 | 7分 | 20分 | 60分 | 120分 |
| トナー (5) | +13.5 | +14.6 | +14.9 | +15.2 | +15.1 | +15.0 |
| (6) | +12.1 | +13.2 | +13.5 | +14.3 | +16.3 | +16.4 |
| (7) | +9.5 | +10.8 | +11.2 | +11.9 | +12.0 | +12.1 |
| (8) | +13.2 | +14.3 | +14.6 | +15.2 | +17.1 | +17.2 |
| (9) | +11.9 | +13.0 | +13.1 | +14.3 | +16.2 | +16.1 |

【0077】(帯電量分布の測定) 20分間摩擦攪拌を行ったトナー(5)～(9)について実施例1と同様に帯電量分布を測定したところ、上記表の如く帯電量に差はあるものの何れのトナーもシャープな帯電量分布をしていた。

(複写試験) トナー(5)～(9)について、OPC感光体を用いた正帯電性トナー用電子写真複写機にて複写試験をしたところ、何れのトナーともカブリのない鮮明な黒色の細線再現性の優れた画像が得られ、連続複写10,000枚後においても、複写品質の低下はみられなかった。

【0078】

【発明の効果】本発明の荷電制御剤および本発明の荷電制御剤を含有してなる電子写真用トナーは、

1. 少ない添加量で適正な帯電量が得られるため、コスト低減に有効であり、かつ熱特性への影響を最低限に抑えることができる。
2. 荷電制御剤のトナーバインダー中への分散性が優れているために、帯電量分布がシャープなトナーが得られる。
3. 荷電制御剤とトナーバインダーとの接着性が優れて

*し、本発明のトナー(5)～(9)を得た。

(帯電量の測定) これらのトナーを実施例1と同様に摩擦帯電させ、ブローオフ帯電量測定装置による帯電量を測定した。その結果を下記表2に示す。

【0076】

【表2】

いるために、スペント性の優れたトナーが得られる。

4. ある種のトナーバインダーに完全相溶する荷電制御剤とは異なり、荷電制御剤がトナーバインダー中でミクロ相分離構造をとるために、トナーの電気的連続を生じず安定に電価を保持する。

5. 耐熱性の高い構造【(ベンゾ)イミダゾリウム塩構造】であり、トナー化工程により変質がおこらなくできる。

6. ある種の低分子型荷電制御剤がトナー中への添加量を変えると飽和帯電量とともに帯電量の安定性が変化するのと異なり、トナー中への添加量を調整することにより、飽和帯電量のみを調整することができる。

7. 着色が少ないためにカラートナーにも使用できる。などの効果を奏することから、本発明の荷電制御剤は電子写真、静電記録紙等に用いられるトナーに有用である。

8. 長期間複写を重ねても鮮明な画像(適正な画像濃度でカブリによる地汚れない画像)を安定に保持する。などの効果を奏することから、荷電制御剤および電子写真用トナーとして有用である。